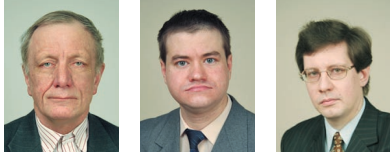


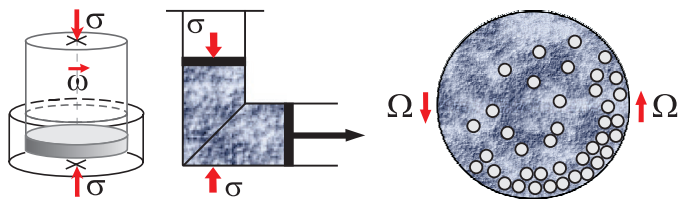
Аномальная диффузия и фазовые превращения в наноструктурных сплавах

Кондратьев В.В., Кесарев А.Г., Гапонцев А.В., Гапонцев В.Л.



Наноструктурные сплавы, получаемые методами холодной интенсивной пластической деформации (ИПД), представляют собой пример открытых и далеких от равновесия систем. В них обнаружены явления аномального сплавообразования. Наши последние исследования позволили дать качественную физическую картину этих явлений в различных двойных сплавах. Развиваемый подход включает в себя установление факторов, определяющих ход неравновесных процессов, развитие теории нелинейной диффузии при учете неравновесности вакансий и анализ микронеоднородных установившихся (предельных) фазовых состояний.

В наноструктурных сплавах, получаемых путем ИПД (см. рис.),



Методы деформации:

а – сдвиг под давлением, б – равноканальное угловое прессование, в – дробление в шаровой мельнице

обнаружены необычные структурно-фазовые превращения, например, образование аномальных пересыщенных твердых растворов (Fe-Sn, Ti-X, X=Al, Cu, Ni, Co) или модулированных структур с наномасштабом, характерных для спинодального распада (Cu-Co(Fe), Fe-Cr) и, наоборот, расслоение стабильных твердых растворов (Ni-Cu, Ni-Pd).

Общей особенностью таких превращений является то, что они контролируются диффузией (возникающие структуры характеризуются появлением фаз с составом, отличным от исходных, или исчезновением фаз в процессе их растворения), а скорости диффузионных процессов на много порядков превышают скорости обратных релаксационных процессов, в пластической деформации ведущую роль начинают играть зернограничное проскальзывание и развороты зерен.

При формулировке нашего подхода мы выделяем три главных условия, при которых реа-

лизуются аномальные структурно-фазовые превращения:

$$e > 3, 0.04 < T/T_M < 0.25, Sps > 0.1G \quad (1)$$

где e - истинная логарифмическая степень деформации, T - температура образца в ходе деформации, T_M - температура плавления, σ - тензор напряжений, G - модуль всестороннего сжатия.

При 1-ом условии в (1) ИПД характеризуется, в основном, зернограничным проскальзыванием и разворотом зерен. 2-е условие обозначает нужный диапазон температур: при более высоких T преобладают обычные процессы ползучести, при более низких T материал аморфизуется. 3-е условие отвечает наложению сильного квазигидростатического сжатия, при котором в условиях сохранения неравновесного состояния микропоры (зародыши разрушения) перманентно возникают и растворяются, приводя к импульсной генерации вакансий.

Все это позволило сделать вывод, что аномальные диффузионные превращения являются результатом обратного эффекта Киркендалла, вызванного потоками вакансий, источники и стоки которых локализованы вблизи концентраторов напряжений, например, тройных стыков зерен. В отличие от явления классической ползучести, генерация вакансий связана с неконсервативными модами пластической деформации, имеющими пороговый характер. Это обуславливает нестационарность процесса генерации, при которой оказывается

возможной направленной эволюция распределения компонент сплава под действием цепочки "импульсов" вакансий и "замораживание" неравновесного состояния после прекращения деформации. Существенным здесь является различие диффузионных подвижностей сплава, а также достаточное пересыщение вакансиями вблизи источников, которое носит динамический характер.

Для реализации этой идеи была разработана нелинейная теория взаимной диффузии в бинарных системах при учете корреляций и неравновесности вакансий и проведен анализ возможных неоднородных установившихся распределений концентрации, отвечающих однофазным и двухфазным состояниям в сплавах.

Диффузионная задача включала в себя обобщение метода дырочного газа Гурова при выводе уравнений диффузии: учете пространственных корреляций состава и неравновесности вакансионной подсистемы, что позволяет изучать массоперенос в гетерогенных системах. Выражения для потоков компонент сплава в частных случаях совпадают с аналогичными в теориях Гурова, Кана-Хилларда и Вакса. Полученные уравнения являются основой для описания диффузионных процессов в упорядоченных сплавах и интерметаллидах. Представляет интерес учет неоднородных внутренних напряжений, обусловленных структурными дефектами (неравновесными границами зерен), что является предметом последних наших исследований.

В общем виде аналитический анализ уравнений нелинейной диффузии практически невозможен (включение источников вакансий в диффузионную задачу само по себе представляет отдельную проблему). Однако, в практически важных случаях оказалось удачным "огрубленное" описание взаимной диффузии, которое к тому же имеет важные физические следствия. Нами была установлена иерархия пространственно-временных масштабов диффузии атомов компонент сплава и вакансий, позволившая ввести эффективные уравнения диффузии. Анализ этих уравнений, дополненный численными расчетами, показал, что эволюция распределений состава под действием импульсного источника вакансий при пересыщении ими $>10^2$ приводит к установившимся режимам, соответствующим стационарным условиям. При отношении подвижностей компонент >10 такие распреде-

ления перестают зависеть от деталей генерации вакансий и термодинамики сплава (имеют универсальный характер, как для идеальных твердых растворов) и были нами названы "предельными" состояниями. Существование таких состояний объясняет независимость свойств сплавов, чувствительных к изменению состава, от способа ИПД.

Перечислим теперь основные физические результаты, полученные в рамках нашего подхода.

1. В сплавах, представляющих собой твердые растворы замещения с неограниченной взаимной растворимостью, найдены условия, при выполнении которых направленный поток вакансий способен вызвать расслоение, что наблюдалось, например, в сплаве $Ni_{41}Pd_{59}$. При этом вблизи стока вакансий формируется особый сегрегационный слой, обогащенный малоподвижной компонентой, в то время как вблизи источника вакансий, наоборот, преобладает процесс гомогенизации. Эти сегрегации в отличие от известных имеют кинетическую природу и отвечают неравновесному состоянию сплава.
2. Для растворов с ограниченной взаимной растворимостью были найдены условия образования выделений фаз вблизи источников и стоков вакансий и особых пространственно-временных структур типа бегущих концентрационных волн.
3. Дано обобщение теории спинодального распада Кана-Хилларда и Хачатуряна на случай действия потоков неравновесных вакансий, которое позволило объяснить распад равновесного двухфазного состояния в сплавах $Cu-Co(Fe)$ и расширение растворимости в сплаве $Ti-Al$.
4. Предложена модель трехзонного наноструктурного сплава, в рамках которой получили объяснение эксперименты по механосплавлению систем $Ti-Cu$, $Ti-Ni$, $Ti-Co$.

Недавние мессбауэровские исследования структуры аустенитных сплавов $Cr_{12,5}Ni_{15}$ и $Cr_{12}Ni_{30}$ после холодной прокатки (авторы: Колосков, Дерягин и др.) и интерпретация расслоения в них контролируемым диффузией перераспределением базовых компонент сплава, имеющих различную подвижность, свидетельствуют в пользу работоспособности нашего подхода.